

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

553075

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
28. Oktober 2004 (28.10.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/092481 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷:

D21H

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/003956

(22) Internationales Anmeldedatum:

14. April 2004 (14.04.2004)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

103 18 066.4 17. April 2003 (17.04.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WIESE, Harm [DE/DE]; Langgewann 1, 69121 Heidelberg (DE). KRÖNER, Hubertus [DE/DE]; In der Achen 36, 67435 Neustadt (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 2004/092481 A2

(54) Title: METHOD FOR THE TREATMENT OF PAPER SURFACES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR BEHANDLUNG VON PAPIEROBERFLÄCHEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for the treatment of paper surfaces.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Behandlung von Papier-oberflächen.

Verfahren zur Behandlung von Papieroberflächen

Beschreibung

5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Behandlung von Papieroberflächen, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass die Oberfläche des Papiers mit Partikeln (Kompositpartikel) beschichtet wird, welche aus Polymerisat und feinteiligen anorganischen Feststoff aufgebaut sind, wobei die gewichtsmittlere Teilchengröße des feinteiligen anorganischen Feststoffs ≤ 100 nm beträgt.

10 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ebenfalls ein Verfahren zur Behandlung von Papieroberflächen, welches sich dadurch auszeichnet, dass die Oberfläche des Papiers mit einer wässrigen Dispersion, welche durch Abmischen einer wässrigen Polymerisatdispersion mit wenigstens einem dispers verteilten, feinteiligen anorganischen 15 Feststoff, welcher einen gewichtsmittleren Teilchendurchmesser ≤ 100 nm aufweist, erhältlich ist, behandelt wird.

20 Papiere werden vielfältig eingesetzt. Abhängig von ihrem Einsatzzweck müssen die Papiere gut beschreibbar bzw. bedruckbar (beispielsweise Schreibpapier, Zeitungspapier, Papier für Journale, Kataloge, Bücher etc.), saugfähig (beispielsweise Papiertaschentücher, Servietten, Küchenkrepp sowie Papiere im Hygienebereich) oder aber auch sehr strapazierfähig sein, wie beispielsweise beim Banknotenpapier, Dünndruckpapier, Kraftpapier, Kondensatorpapier oder Photopapier.

25 Insbesondere bei den beschreib- und bedruckbaren sowie bei den sehr strapazierten Papiere werden die Papieroberflächen zur Erzielung der geforderten Eigenschaften häufig zusätzlichen Behandlungsschritten unterzogen. Insbesondere werden die Papieroberflächen mit Papierstreichmassen beschichtet oder mit Papierleimungsmitteln behandelt.

30 Papierstreichmassen bestehen im wesentlichen aus einem polymeren Bindemittel, einem oder mehreren Pigmenten sowie verschiedenen weiteren Hilfsstoffen. Durch Beschichtung mit Papierstreichmassen erhalten Rohpapiere eine strapazierfähige, glatte weiße Oberfläche mit verbesserter Bedruckbarkeit.

35 Bei den in Papierstreichmassen verwendeten Bindemitteln handelt es sich üblicherweise um Acrylat- oder Styrol/Butadiencopolymere. Entsprechende Papierstreichmassen sind beispielsweise in der WO 97/00776, EP-A 1101425 bzw. in der EP-A 1132521 beschrieben.

40

Bei den Papierleimungsmitteln handelt es sich in der Regel um nichtpigmentierte Bindemittel, wie beispielsweise Stärken, Proteine, Harzleime, und wässrige Polymererisatdispersionen sowie insbesondere um stärkehaltige wässrige Polymerisatdispersionen, welche beispielsweise in den Schriften EP-A 307816, EP-A 735065, DE-A 5 3627494 und DE-A 10039388 beschrieben sind. Durch die Leimung wird insbesondere das Fasergefüge verfestigt und damit die Wasserfestigkeit sowie die Beschreib- und Bedruckbarkeit verbessert. Auch werden die Pigmente und Füllstoffe besser fixiert.

10 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein neues Verfahren zur Oberflächenmodifizierung von Papier bereitzustellen.

Demgemäß wurden die eingangs definierten Verfahren gefunden.

Als Papier soll im Rahmen dieser Schrift ein nach DIN 6730 (August 1985) flächiger, im wesentlichen aus Fasern vorwiegend pflanzlicher Herkunft bestehender Werkstoff verstanden werden, der durch Entwässerung einer verschiedene Hilfsstoffe enthaltenden Faserstoffaufschwemmung auf einem Sieb gebildet wird, wobei der so erhaltene Faserfilz anschließend verdichtet und getrocknet wird. Als Hilfsstoffe finden beispielsweise dem Fachmann bekannte Füllstoffe, Farbstoffe, Pigmente, Bindemittel, optische Aufheller, Retentionsmittel, Netzmittel, Entschäumer, Konservierungsmittel, Schleimbekämpfungsmittel, Weichmacher, Antiblockmittel, Antistatika, Hydrophobierungsmittel usw. Verwendung. Abhängig vom erzielten Flächengewicht des erhaltenen flächigen Werkstoffs spricht man auch von Rohpapier (Flächengewicht $\leq 225 \text{ g/m}^2$) oder von Rohpappe (Flächengewicht $> 225 \text{ g/m}^2$). Daneben ist auch noch der Begriff "Karton" gebräuchlich, welcher mit einem Flächengewicht von ca. 150 bis 600 g/m^2 sowohl Rohpapiersorten als auch Rohpappensorten umfasst. Aus Gründen der Einfachheit soll im folgenden der Begriff "Rohpapier" sowohl Rohpapier, Rohpappe und Karton umfassen.

30 Häufig wird das Rohpapier noch durch das sogenannte Streichen veredelt, bzw. in die fertige Gebrauchsform überführt. Dabei versteht man unter Streichen von Papier die ein- oder beidseitige Beschichtung des Papiers mit einer im wesentlichen aus Pigmenten und Bindemitteln bestehenden wässrigen Streichmasse. Abhängig von der Art der Streichfarbe, der zu erzielenden Schichtdicke bzw. der herzustellenden Papiersorte, 35 werden hierfür unterschiedliche Streichverfahren, beispielsweise die dem Fachmann bekannten Walzen-, Rakel-, Luftbürsten- oder Gußstreichverfahren verwendet, welchen sich jeweils ein Trockenschritt anschließt. Die so behandelten Papiere werden als "gestrichene Papiere" bezeichnet.

Ein weiteres Verfahren zur Behandlung von Papieren besteht in der Behandlung der Papieroberflächen mit Leimungsmitteln. Die so behandelten Papiere werden als "geleimte Papiere" bezeichnet.

5 Wesentlich ist, dass sich die erfindungsgemäßen Verfahren sowohl für Rohpapiere als auch für gestrichene und geleimte Papiere eignen.

In einer Ausführungsform werden die Kompositpartikel in Form einer wässrigen Kompositpartikeldispersion auf die Papieroberfläche aufgebracht (Verfahren 1).

10 Wässrige Dispersionen von Kompositpartikeln sind allgemein bekannt. Es handelt sich um fluide Systeme, die als disperse Phase in wässrigem Dispergiermedium aus mehreren ineinander verschlungenen Polymerisationsketten bestehenden Polymerisatknäuel, die sogenannte Polymermatrix und feinteiligem anorganischen Feststoff aufgebaute
15 Partikel in disperser Verteilung befindlich enthalten. Der Durchmesser der Kompositpartikel liegt häufig im Bereich von 30 nm bis 5000 nm.

20 Kompositpartikel und Verfahren zu ihrer Herstellung in Form von wässrigen Kompositpartikeldispersionen sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise in den Schriften US-A 3,544,500, US-A 4,421,660, US-A 4,608,401, US-A 4,981,882, EP-A 104 498, EP-A 505 230, EP-A 572 128, GB-A 2 227 739, WO 0118081, WO 0129106 sowie in Long et al., Tianjin Daxue Xuebao 1991, 4, Seiten 10 bis 15, Bourgeat-Lami et al., Die Angewandte Makromolekulare Chemie 1996, 242, Seiten 105 bis 122, Paulke et al., Synthesis Studies of Paramagnetic Polystyrene Latex Particles in Scientific and Clinical
25 Applications of Magnetic Carriers, Seiten 69 bis 76, Plenum Press, New York, 1997, Armes et al., Advanced Materials 1999, 11, Nr. 5, Seiten 408 bis 410 offenbart.

30 Erfindungsgemäß geeignet sind beispielsweise auch wässrige Kompositpartikeldispersionen, welche gemäß der in der WO 03000760 offenbarten Verfahrensweise hergestellt wurden. Dieses Verfahren zeichnet sich dadurch aus, dass wenigstens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer in wässrigem Medium dispers verteilt und mittels wenigstens eines radikalischen Polymerisationsinitiators im Beisein wenigstens eines dispers verteilten, feinteiligen anorganischen Feststoffes und wenigstens eines anionischen, kationischen und nichtionischen Dispergiermittels nach der Methode der radikalisch wässrigen Emulsionspolymerisation polymerisiert wird, wobei
35 a) eine stabile wässrige Dispersion des wenigstens einen anorganischen Feststoffs eingesetzt wird, welche dadurch charakterisiert ist, dass sie bei einer Anfangsfeststoffkonzentration von ≥ 1 Gew.-%, bezogen auf die wässrige Dispersion des wenigstens einen anorganischen Feststoffs, noch eine Stunde nach ihrer Herstel-
40

lung mehr als 90 Gew.-% des ursprünglich dispergierten Feststoffes in dispergierter Form enthält und deren dispergierte Feststoffteilchen einen Durchmesser \leq 100 nm aufweisen,

5 b) die dispergierten Feststoffteilchen des wenigstens einen anorganischen Feststoffs in einer wässrigen Standardkaliumchlorid-Lösung bei einem pH-Wert, der dem pH-Wert des wässrigen Reaktionsmediums vor Beginn der Zugabe der Dispergiermittel entspricht, eine von Null verschiedene elektrophoretische Mobilität zeigen,

10 c) die wässrige Feststoffteilchendispersion vor Beginn der Zugabe des wenigstens einen ethylenisch ungesättigten Monomeren mit wenigstens einem anionischen, kationischen und nichtionischen Dispergiermittel versetzt wird,

15 d) danach 0,01 bis 30 Gew.-% der Gesamtmenge des wenigstens einen Monomeren der wässrigen Feststoffteilchendispersion zugesetzt und bis zu einem Umsatz von wenigstens 90 % polymerisiert wird

und

20 e) daran anschließend die Restmenge des wenigstens einen Monomeren unter Polymerisationsbedingungen nach Maßgabe des Verbrauchs kontinuierlich zugegeben wird.

25 Für dieses Verfahren sind alle diejenigen feinteiligen anorganischen Feststoffe geeignet, welche stabile wässrige Dispersionen ausbilden, die bei einer Anfangsfeststoffkonzentration von ≥ 1 Gew.-%, bezogen auf die wässrige Dispersion des wenigstens einen anorganischen Feststoffs, noch eine Stunde nach ihrer Herstellung ohne Rühren oder Schütteln mehr als 90 Gew.-% des ursprünglich dispergierten Feststoffes in dispergierter Form enthalten und deren dispergierten Feststoffteilchen einen Durchmesser \leq 100 nm aufweisen und darüber hinaus bei einem pH-Wert, der dem pH-Wert des wässrigen Reaktionsmediums vor Beginn der Zugabe der Dispergiermittel entspricht, eine von Null verschiedene elektrophoretische Mobilität zeigen.

30 Die quantitative Bestimmung der Anfangsfeststoffkonzentration und der Feststoffkonzentration nach einer Stunde sowie die Ermittlung der Teilchendurchmesser erfolgt über die Methode der Analytischen Ultrazentrifuge (vgl. hierzu S.E. Harding et al., Analytical Ultracentrifugation in Biochemistry and Polymer Science, Royal Society of Chemistry, Cambridge, Great Britain 1992, Chapter 10, Analysis of Polymer Dispersions with an Eight-Cell-AUC-Multiplexer: High Resolution Particle Size Distribution and

Density Gradient Techniques, W. Mächtle, Seiten 147 bis 175). Die bei den Teilchen-durchmesser angegebenen Werte entsprechen den sogenannten d_{50} -Werten.

Die Methode zur Bestimmung der elektrophoretischen Mobilität ist dem Fachmann bekannt (vgl. z.B. R.J. Hunter, Introduction to modern Colloid Science, Kapitel 8.4, Seiten 241 bis 248, Oxford University Press, Oxford, 1993 sowie K. Oka und K. Furusawa, in Electrical Phenomena at Interfaces, Surfactant Science Series, Vol. 76, Kapitel 8, Seiten 151 bis 232, Marcel Dekker, New York, 1998). Die elektrophoretische Mobilität der im wässrigen Reaktionsmedium dispergierten Feststoffteilchen wird mittels eines handelsüblichen Elektrophoresegeräts, wie beispielsweise dem Zetasizer 3000 der Fa. Malvern Instruments Ltd., bei 20 °C und 1 bar (absolut) bestimmt. Hierzu wird die wässrige Feststoffteilchendispersion mit einer pH-neutralen 10 millimolaren (mM) wässrigen Kaliumchlorid-Lösung (Standardkaliumchlorid-Lösung) soweit verdünnt, dass die Feststoffteilchen-Konzentration ca. 50 bis 100 mg/l beträgt. Die Einstellung der Meßprobe auf den pH-Wert, den das wässrige Reaktionsmedium vor Beginn der Zugabe der Dispergiermittel aufweist, erfolgt mittels der gängigen anorganischen Säuren, wie beispielsweise verdünnte Salzsäure oder Salpetersäure oder Basen, wie beispielsweise verdünnte Natronlauge oder Kalilauge. Die Wanderung der dispergierten Feststoffteilchen im elektrischen Feld wird mittels der sogenannten elektrophoretischen Lichtstreuung detektiert (vgl. z.B. B.R. Ware und W.H. Flygare, Chem. Phys. Lett. 1971, 12, Seiten 81 bis 85). Dabei wird das Vorzeichen der elektrophoretischen Mobilität durch die Wanderungsrichtung der dispergierten Feststoffteilchen definiert, d.h. wandern die dispergierten Feststoffteilchen zur Kathode, ist deren elektrophoretische Mobilität positiv, wandern sie dagegen zur Anode, ist sie negativ.

Ein geeigneter Parameter, um die elektrophoretische Mobilität von dispergierten Feststoffteilchen in einem gewissen Umfang zu beeinflussen oder einzustellen, ist der pH-Wert des wässrigen Reaktionsmediums. Durch Protonierung bzw. Deprotonierung der dispergierten Feststoffteilchen wird die elektrophoretische Mobilität im sauren pH-Bereich (pH-Wert < 7) in positiver und im alkalischen Bereich (pH-Wert > 7) in negativer Richtung verändert. Ein für das in der WO 03000760 offenbarte Verfahren geeigneter pH-Bereich ist der, innerhalb dessen sich eine radikalisch initiierte wässrige Emulsionspolymerisation durchführen lässt. Dieser pH-Bereich liegt in der Regel bei pH 1 bis 12, häufig bei pH 1,5 bis 11 und oft bei pH 2 bis 10.

Der pH-Wert des wässrigen Reaktionsmediums kann mittels handelsüblicher Säuren, wie beispielsweise verdünnte Salz-, Salpeter- oder Schwefelsäure oder Basen, wie beispielsweise verdünnte Natron- oder Kalilauge, eingestellt werden. Häufig ist es günstig, wenn eine Teil- oder die Gesamtmenge der zur pH-Einstellung verwendeten

Säure- oder Basenmenge dem wässrigen Reaktionsmedium vor dem wenigstens einen feinteiligen anorganischen Feststoff zugesetzt wird.

Wesentlich für das gemäß WO 033000760 offenbarte Verfahren ist, dass dann, wenn

5 die dispergierten Feststoffteilchen unter den vorgenannten pH-Bedingungen

- eine elektrophoretische Mobilität mit negativem Vorzeichen aufweisen, pro 100 Gew.-Teilen des wenigstens einen ethylenisch ungesättigten Monomeren, 0,01 bis 10 Gew.-Teile, bevorzugt 0,05 bis 5 Gew.-Teile und insbesondere bevorzugt

10 0,1 bis 3 Gew.-Teile wenigstens eines kationischen Dispergiermittels, 0,01 bis 100 Gew.-Teile, bevorzugt 0,05 bis 50 Gew.-Teile und insbesondere bevorzugt 0,1 bis 20 Gew.-Teile wenigstens eines nichtionischen Dispergiermittels und wenigstens ein anionisches Dispergiermittel eingesetzt werden, wobei dessen Menge so bemessen wird, dass das äquivalente Verhältnis von anionischem zu kationischem Dispergiermittel größer 1 ist, oder

- eine elektrophoretische Mobilität mit positivem Vorzeichen aufweisen, pro 100 Gew.-Teilen des wenigstens einen ethylenisch ungesättigten Monomeren, 0,01 bis 10 Gew.-Teile, bevorzugt 0,05 bis 5 Gew.-Teile und insbesondere bevorzugt

20 0,1 bis 3 Gew.-Teile wenigstens eines anionischen Dispergiermittels, 0,01 bis 100 Gew.-Teile, bevorzugt 0,05 bis 50 Gew.-Teile und insbesondere bevorzugt 0,1 bis 20 Gew.-Teile wenigstens eines nichtionischen Dispergiermittels und wenigstens ein kationisches Dispergiermittel eingesetzt werden, wobei dessen Menge so bemessen wird, dass das äquivalente Verhältnis von kationischem zu anionischem

25 Dispergiermittel größer 1 ist.

Unter äquivalentem Verhältnis von anionischem zu kationischem Dispergiermittel wird das Verhältnis der eingesetzten Molzahl des anionischen Dispergiermittels multipliziert mit der Anzahl der pro Mol des anionischen Dispergiermittels enthaltenen anionischen Gruppen dividiert durch die eingesetzte Molzahl des kationischen Dispergiermittels multipliziert mit der Anzahl der pro Mol des kationischen Dispergiermittels enthaltenen kationischen Gruppen verstanden. Entsprechendes gilt für das äquivalente Verhältnis von kationischem zu anionischem Dispergiermittel.

35 Die Gesamtmenge des gemäß der WO 03000760 verwendeten wenigstens einen anionischen, kationischen und nichtionischen Dispergiermittels kann in der wässrigen Feststoffdispersion vorgelegt werden. Es ist jedoch auch möglich, lediglich eine Teilmenge der genannten Dispergiermittel, in der wässrigen Feststoffdispersion vorzulegen und die verbliebenen Restmengen während der radikalischen Emulsionspolymerisation kontinuierlich oder diskontinuierlich zuzugeben. Verfahrenswesentlich ist jedoch,

dass vor und während der radikalisch initiierten Emulsionspolymerisation das vorgenannte äquivalente Verhältnis von anionischem und kationischem Dispergiermittel in Abhängigkeit vom elektrophoretischen Vorzeichen des feinteiligen Feststoffs aufrechterhalten wird. Werden daher anorganische Feststoffteilchen eingesetzt, welche unter 5 den vorgenannten pH-Bedingungen eine elektrophoretische Mobilität mit negativem Vorzeichen aufweisen, so muss das äquivalente Verhältnis von anionischem zu kationischem Dispergiermittel während der gesamten Emulsionspolymerisation größer 1 sein. In entsprechender Weise muss bei anorganischen Feststoffteilchen mit einer elektrophoretischen Mobilität mit positivem Vorzeichen das äquivalente Verhältnis von 10 kationischem zu anionischem Dispergiermittel während der gesamten Emulsionspolymerisation größer 1 sein. Günstig ist es, wenn die äquivalenten Verhältnisse ≥ 2 , ≥ 3 , ≥ 4 , ≥ 5 , ≥ 6 , ≥ 7 , oder ≥ 10 sind, wobei die äquivalenten Verhältnisse im Bereich zwischen 2 und 5 besonders günstig sind.

15 Ein weiteres Verfahren zur Behandlung von Papieroberflächen zeichnet sich dadurch aus, dass die Oberfläche des Papiers mit einer wässrigen Dispersion, welche durch Abmischen einer wässrigen Polymerisatdispersion mit wenigstens einem dispers verteilten, feinteiligen organischen Feststoffs, welcher einen gewichtsmittleren Teilchendurchmesser < 100 nm aufweist, behandelt wird (Verfahren 2).

20 Wässrige Polymerisatdispersionen sind allgemein bekannt. Es handelt sich dabei um fluide Systeme, die als disperse Phase in wässrigem Dispergiermedium aus mehreren ineinander verschlungenen Polymerisatketten bestehenden Polymerisatknäuel, die sogenannte Polymermatrix oder Polymerisatpartikel, in disperser Verteilung befindlich 25 enthalten. Der Durchmesser der Polymerisatpartikel liegt häufig im Bereich von 10 bis 5000 nm.

Die Herstellung einer wässrigen Polymerisatdispersion erfolgt beispielsweise mittels 30 radikalisch initierter wässriger Emulsionspolymerisation. Die Durchführung einer radikalisch initiierten wässrigen Emulsionspolymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren ist vielfach vorbeschrieben und dem Fachmann daher hinreichend bekannt [vgl. z.B. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 8, Seiten 659 bis 677, John Wiley & Sons, Inc., 1987; D.C. Blackley, Emulsion Polymerisation, Seiten 155 bis 465, Applied Science Publishers, Ltd., Essex, 1975; D.C. Blackley, Polymer 35 Latices, 2nd Edition, Vol. 1, Seiten 33 bis 415, Chapman & Hall, 1997; H. Warson, The Applications of Synthetic Resin Emulsions, Seiten 49 bis 244, Ernest Benn, Ltd., London, 1972; D. Diederich, Chemie in unserer Zeit 1990, 24, Seiten 135 bis 142, Verlag Chemie, Weinheim; J. Piirma, Emulsion Polymerisation, Seiten 1 bis 287, Academic Press, 1982; F. Hölscher, Dispersionen synthetischer Hochpolymerer, Seiten 1 bis 160, 40 Springer-Verlag, Berlin, 1969 und die Patentschrift DE-A 40 03 422]. Sie erfolgt übli-

cherweise so, dass man die ethylenisch ungesättigten Monomeren unter Mitverwendung von Dispergiermitteln, in wässrigem Medium dispers verteilt und mittels wenigstens eines radikalischen Polymerisationsinitiators polymerisiert. Von dieser Verfahrensweise unterscheidet sich das in der WO 03000760 offenbarte Verfahren lediglich

5 durch ein zusätzliches Beisein von wenigstens einem feinteiligen anorganischen Feststoff, welcher eine von Null verschiedene elektrophoretische Mobilität aufweist sowie der Verwendung einer speziellen Dispergiermittelkombination während der Polymerisation.

10 Für beide erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbare feinteilige anorganische Feststoffe sind Metalle, Metallverbindungen, wie Metallocide und Metallsalze aber auch Halbmetall- und Nichtmetallverbindungen geeignet. Als feinteilige Metallpulver können Edelmetallkolloide, wie beispielsweise Palladium, Silber, Ruthenium, Platin, Gold und Rhodium sowie diese enthaltende Legierungen eingesetzt werden. Als feinteilige Metallocide beispielhaft genannt seien Titandioxid (beispielsweise kommerziell verfügbar als Hombitec®-Marken der Fa. Sachtleben Chemie GmbH), Zirkonium-(IV)-oxid, Zinn-(II)-oxid, Zinn-(IV)-oxid (beispielsweise kommerziell verfügbar als Nyacol® SN-Marken der Fa. Akzo-Nobel), Aluminiumoxid (beispielsweise kommerziell verfügbar als Nyacol® AL-Marken der Fa. Akzo-Nobel), Bariumoxid, Magnesiumoxid, verschiedene Eisenoxide, wie Eisen-(II)-oxid (Wuestit), Eisen-(III)-oxid (Hämatit) und Eisen-(II/III)-oxid (Magnetit), Chrom-(III)-oxid, Antimon-(III)-oxid, Wismut-(III)-oxid, Zinkoxid (beispielsweise kommerziell verfügbar als Sachtotec®-Marken der Fa. Sachtleben Chemie GmbH), Nickel-(II)-oxid, Nickel-(III)-oxid, Cobalt-(II)-oxid, Cobalt-(III)-oxid, Kupfer-(II)-oxid, Yttrium-(III)-oxid (beispielsweise kommerziell verfügbar als Nyacol® YTTRIA-Marken der Fa. Akzo-Nobel), Cer-(IV)-oxid (beispielsweise kommerziell verfügbar als Nyacol® CEO2-Marken der Fa. Akzo-Nobel) amorph und/oder in ihren unterschiedlichen Kristallmodifikationen sowie deren Hydroxyoxide, wie beispielsweise Hydroxytitantan-(IV)-oxid, Hydroxyzirkonium-(IV)-oxid, Hydroxyaluminiumoxid (beispielsweise kommerziell verfügbar als Disperal®-Marken der Fa. Condea-Chemie GmbH) und

20 Hydroxyeisen-(III)-oxid amorph und/oder in ihren unterschiedlichen Kristallmodifikationen. Folgende amorphen und/oder in ihren unterschiedlichen Kristallstrukturen vorliegenden Metallsalze sind im erfindungsgemäßen Verfahren prinzipiell einsetzbar: Sulfide, wie Eisen-(II)-sulfid, Eisen-(III)-sulfid, Eisen-(II)-disulfid (Pyrit), Zinn-(II)-sulfid, Zinn-(IV)-sulfid, Quecksilber-(II)-sulfid, Cadmium-(II)-sulfid, Zinksulfid, Kupfer-(II)-sulfid, Silbersulfid, Nickel-(II)-sulfid, Cobalt-(II)-sulfid, Cobalt-(III)-sulfid, Mangan-(II)-sulfid,

25 Chrom-(III)-sulfid, Titan-(II)-sulfid, Titan-(III)-sulfid, Titan-(IV)-sulfid, Zirkon-(IV)-sulfid, Antimon-(III)-sulfid, Wismut-(III)-sulfid, Hydroxide, wie Zinn-(II)-hydroxid, Aluminiumhydroxid, Magnesiumhydroxid, Calciumhydroxid, Bariumhydroxid, Zinkhydroxid, Eisen-(II)-hydroxid, Eisen-(III)-hydroxid, Sulfate, wie Calciumsulfat, Strontiumsulfat, Bariumsulfat, Blei-(IV)-sulfat, Carbonate; wie Lithiumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Calcium-

30

35

40

carbonat, Zinkcarbonat, Zirkonium-(IV)-carbonat, Eisen-(II)-carbonat, Eisen-(III)-carbonat, Orthophosphate, wie Lithiumorthophosphat, Calciumorthophosphat, Zinkorthophosphat, Magnesiumorthophosphat, Aluminiumorthophosphat, Zinn-(III)-orthophosphat, Eisen-(II)-orthophosphat, Eisen-(III)-orthophosphat, Metaphosphate, 5 wie Lithiummetaphosphat, Calciummetaphosphat, Aluminiummetaphosphat, Pyrophosphate, wie Magnesiumpyrophosphat, Calciumpyrophosphat, Zinkpyrophosphat, Eisen-(III)-pyrophosphat, Zinn-(II)-pyrophosphat, Ammoniumphosphate, wie Magnesiumammoniumphosphat, Zinkammoniumphosphat, Hydroxylapatit $[\text{Ca}_5\{(\text{PO}_4)_3\text{OH}\}]$, Orthosilikate, wie Lithiumorthosilikat, Calcium-/Magnesiumorthosilikat, Aluminiumortho- 10 silikat, Eisen-(II)-orthosilikat, Eisen-(III)-orthosilikat, Magnesiumorthosilikat, Zinkorthosilikat, Zirkonium-(III)-orthosilikat, Zirkonium-(IV)-orthosilikat, Metasilikate, wie Lithium-metasilikat, Calcium-/Magnesiummetasilikat, Calciummetasilikat, Magnesiummetasilikat, Zinkmetasilikat, Schichtsilikate, wie Natriumaluminumsilikat und Natriummagnesiumsilikat insbesondere in spontan delaminierender Form, wie beispielsweise Optigel® 15 SH (Marke der Südchemie AG), Saponit® SKS-20 und Hektorit® SKS 21 (Marken der Hoechst AG) sowie Laponite® RD und Laponite® GS (Marken der Laporte Industries Ltd.), Aluminate, wie Lithiumaluminat, Calciumaluminat, Zinkaluminat, Borate, wie Magnesiummetaborat, Magnesiumorthoborat, Oxalate, wie Calciumoxalat, Zirkonium-(IV)-oxalat, Magnesiumoxalat, Zinkoxalat, Aluminiumoxalat, Tatrate, wie Calciumtatrat, 20 Acetylacetonate, wie Aluminiumacetylacetonat, Eisen-(III)-acetylacetonat, Salicylate, wie Aluminiumsalicylat, Citrate, wie Calciumcitrat, Eisen-(II)-citrat, Zinkcitrat, Palmitate, wie Aluminiumpalmitat, Calciumpalmitat, Magnesiumpalmitat, Stearate, wie Aluminiumstearat, Calciumstearat, Magnesiumstearat, Zinkstearat, Laurate, wie Calciumlaurat, Linoleate, wie Calciumlinoleat, Oleate, wie Calciumoleat, Eisen-(II)-oleat oder Zinkoleat. 25

Als wesentliche erfindungsgemäß einsetzbare Halbmetallverbindungen sei amorphes und/oder in unterschiedlichen Kristallstrukturen vorliegendes Siliziumdioxid genannt. Erfindungsgemäß geeignetes Siliziumdioxid ist kommerziell verfügbar und kann beispielsweise als Aerosil® (Marke der Fa. Degussa AG), Levasil® (Marke der Fa. Bayer AG), Ludox® (Marke der Fa. DuPont), Nyacol® und Bindzil® (Marken der Fa. Akzo-Nobel) und Snowtex® (Marke der Fa. Nissan Chemical Industries, Ltd.) bezogen werden. Erfindungsgemäß geeignete Nichtmetallverbindungen sind beispielsweise kolloidal vorliegender Graphit oder Diamant.

35 Als feinteilige anorganische Feststoffe sind solche besonders geeignet, deren Löslichkeit in Wasser bei 20 °C und 1 bar (absolut) $\leq 1 \text{ g/l}$, bevorzugt $\leq 0,1 \text{ g/l}$ und insbesondere $\leq 0,01 \text{ g/l}$ ist. Besonders bevorzugt sind Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe umfassend Siliziumdioxid, Aluminiumoxid, Zinn-(IV)-oxid, Yttrium-(III)-oxid, Cer-(IV)-oxid, Hydroxyaluminiumoxid, Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Calcium- 40

orthophosphat, Magnesiumorthophosphat, Calciummetaphosphat, Magnesiummetaphosphat, Calciumpyrophosphat, Magnesiumpyrophosphat, Eisen-(II)-oxid, Eisen-(III)-oxid, Eisen-(II/III)-oxid, Titandioxid, Hydroxylapatit, Zinkoxid und Zinksulfid. Insbesondere bevorzugt sind Siliziumdioxid-Sole, welche eine elektrophoretische Mobilität mit negativem Vorzeichen aufweisen.

5 Vorteilhaft können auch die kommerziell verfügbaren Verbindungen der Aerosil®-, Levasil®-, Ludox®-, Nyacol®- und Bindzil®-Marken (Siliziumdioxid), Disperal®-Marken (Hydroxyaluminiumoxid), Nyacol® AL-Marken (Aluminiumoxid), Hombitec®-Marken (Titandioxid), Nyacol® SN-Marken (Zinn-(IV)-oxid), Nyacol® YTTRIA-Marken (Yttrium-(III)-oxid), Nyacol® CEO2-Marken (Cer-(IV)-oxid) und Sachtotec®-Marken (Zinkoxid) in den erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden.

10 Die in den erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren feinteiligen anorganischen Feststoffe sind so beschaffen, dass die im wässrigen Reaktionsmedium dispergierten Feststoffteilchen einen Teilchendurchmesser von ≤ 100 nm aufweisen. Erfolgreich werden solche feinteiligen anorganischen Feststoffe eingesetzt, deren dispergierte Teilchen einen Teilchendurchmesser > 0 nm aber ≤ 90 nm, ≤ 80 nm, ≤ 70 nm, ≤ 60 nm, ≤ 50 nm, ≤ 40 nm, ≤ 30 nm, ≤ 20 nm oder ≤ 10 nm und alle Werte dazwischen aufweisen. Von Vorteil werden feinteilige anorganische Feststoffe eingesetzt, welche einen Teilchendurchmesser ≤ 50 nm aufweisen. Die Ermittlung der Teilchendurchmesser erfolgt über die Methode der Analytischen Ultrazentrifuge.

15 Die Zugänglichkeit feinteiliger Feststoffe ist dem Fachmann prinzipiell bekannt und erfolgt beispielsweise durch Fällungsreaktionen oder chemische Reaktionen in der Gasphase (vgl. hierzu E. Matijevic, Chem. Mater. 1993, 5, Seiten 412 bis 426; Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A 23, Seiten 583 bis 660, Verlag Chemie, Weinheim, 1992; D.F. Evans, H. Wennerström in The Colloidal Domain, Seiten 363 bis 405, Verlag Chemie, Weinheim, 1994 und R.J. Hunter in Foundations of 20 Colloid Science, Vol. I, Seiten 10 bis 17, Clarendon Press, Oxford, 1991).

25 Die Herstellung der stabilen Feststoffdispersion erfolgt häufig direkt bei der Synthese der feinteiligen anorganischen Feststoffe in wässrigem Medium oder alternativ durch Eindispersieren des feinteiligen anorganischen Feststoffs in das wässrige Medium. 30 Abhängig vom Herstellweg der feinteiligen anorganischen Feststoffe gelingt dies entweder direkt, beispielsweise beim gefälltem oder pyrogenem Siliziumdioxid, Aluminiumoxid etc. oder unter Zuhilfenahme geeigneter Hilfsaggregate, wie beispielsweise Dispergatoren oder Ultraschallsonotroden.

Erfindungsgemäß sind jedoch nur solche feinteiligen anorganischen Feststoffe geeignet, deren wässrige Feststoffdispersion bei einer Anfangsfeststoffkonzentration von ≥ 1 Gew.-%, bezogen auf die wässrige Dispersion des feinteiligen anorganischen Feststoffs, noch eine Stunde nach ihrer Herstellung bzw. durch Aufrühren oder Aufschütteln

5 der sedimentierten Feststoffe, ohne weiteres Rühren oder Schütteln mehr als 90 Gew.-% des ursprünglich dispergierten Feststoffes in dispergierter Form enthält und deren dispergierten Feststoffteilchen einen Durchmesser ≤ 100 nm aufweisen. Üblich sind Anfangsfeststoffkonzentrationen ≤ 60 Gew.-%. Vorteilhaft können jedoch auch Anfangsfeststoffkonzentrationen ≤ 55 Gew.-%, ≤ 50 Gew.-%, ≤ 45 Gew.-%, ≤ 40 Gew.-%,

10 ≤ 35 Gew.-%, ≤ 30 Gew.-%, ≤ 25 Gew.-%, ≤ 20 Gew.-%, ≤ 15 Gew.-%, ≤ 10 Gew.-% sowie ≥ 2 Gew.-%, ≥ 3 Gew.-%, ≥ 4 Gew.-% oder ≥ 5 Gew.-% und alle Werte dazwischen, jeweils bezogen auf die wässrige Dispersion des feinteiligen anorganischen Feststoffes, eingesetzt werden. Bezogen auf 100 Gew.-Teile des wenigstens einen ethylenisch ungesättigten Monomeren bei der Herstellung wässriger Kompositpartikel-

15 dispersionen (Verfahren 1) bzw. 100 Gew.-Teile Dispersionspolymerisat (Verfahren 2) werden erfindungsgemäß 1 bis 1000 Gew.-Teile, in der Regel 5 bis 300 Gew.-Teile und häufig 10 bis 200 Gew.-Teile des wenigstens einen feinteiligen anorganischen Feststoffes verwendet.

20 Sowohl bei der Herstellung der wässrigen Kompositpartikeldispersion als auch bei der Herstellung der wässrigen Polymerisatdispersion und bei deren Abmischung mit dem feinteiligen anorganischen Feststoff werden Dispergiermittel mitverwendet, die sowohl die feinteiligen anorganischen Feststoffteilchen als auch die Monomerentröpfchen und die gebildeten Kompositpartikel bzw. das Gemisch der Polymerisatpartikel und des

25 feinteiligen anorganischen Feststoffs in der wässrigen Phase dispers verteilt halten und so die Stabilität der erzeugten wässrigen Dispersionen gewährleisten. Als Dispergiermittel kommen sowohl die zur Durchführung von radikalischen wässrigen Emulsionspolymerisationen üblicherweise eingesetzten Schutzkolloide als auch Emulgatoren in Betracht.

30 Eine ausführliche Beschreibung geeigneter Schutzkolloide findet sich in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, Seiten 411 bis 420.

35 Geeignete neutrale Schutzkolloide sind beispielsweise Polyvinylalkohole, Polyalkylenglykole, Cellulose-, Stärke- und Gelatinederivate.

Als anionische Schutzkolloide, d.h. Schutzkolloide, deren dispergierend wirkende Komponente wenigstens eine negative elektrische Ladung aufweist, kommen beispielweise Polyacrylsäuren und Polymethacrylsäuren und deren Alkalimetallsalze,

40

Acrylsäure, Methacrylsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, 4-Styrolsulfonsäure und/oder Maleinsäureanhydrid enthaltende Copolymerisate und deren Alkalimetallsalze sowie Alkalimetallsalze von Sulfonsäuren hochmolekularer Verbindungen, wie beispielsweise Polystyrol, in Betracht.

5

Geeignete kationische Schutzkolloide, d.h. Schutzkolloide, deren dispergierend wirkende Komponente wenigstens eine positive elektrische Ladung aufweist, sind beispielsweise die am Stickstoff protonierten und/oder alkylierten Derivate von N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylcarbazol, 1-Vinylimidazol, 2-Vinylimidazol, 2-Vinylpyridin, 4-Vinylpyridin, Acrylamid, Methacrylamid, amingruppentragende Acrylate, Methacrylate, Acrylamide und/oder Methacrylamide enthaltenden Homo- und Copolymerisate.

10 Selbstverständlich können auch Gemische aus Emulgatoren und/oder Schutzkolloiden eingesetzt werden. Häufig werden als Dispergiermittel ausschließlich Emulgatoren eingesetzt, deren relative Molekulargewichte im Unterschied zu den Schutzkolloiden üblicherweise unter 1500 liegen. Selbstverständlich müssen im Falle der Verwendung von Gemischen grenzflächenaktiver Substanzen die Einzelkomponenten miteinander verträglich sein, was im Zweifelsfall an Hand weniger Vorversuche überprüft werden kann.

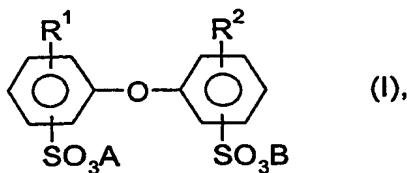
15 Eine Übersicht geeigneter Emulgatoren findet sich in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, Seiten 192 bis 208.

20 Gebräuchliche nichtionische Emulgatoren sind z.B. ethoxilierte Mono-, Di- und Tri-Alkylphenole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C₄ bis C₁₂) sowie ethoxilierte Fettalkohole (EO-Grad: 3 bis 80; Alkylrest: C₈ bis C₃₆). Beispiele hierfür sind die Lutensol® A-Marken (C₁₂C₁₄-Fettalkoholethoxilate, EO-Grad: 3 bis 8), Lutensol® AO-Marken (C₁₃C₁₅-Oxoalkoholethoxilate, EO-Grad: 3 bis 30), Lutensol® AT-Marken (C₁₆C₁₈-Fettalkoholethoxilate, EO-Grad: 11 bis 80), Lutensol® ON-Marken (C₁₀-Oxoalkoholethoxilate, EO-Grad: 3 bis 11) und die Lutensol® TO-Marken (C₁₃-Oxoalkoholethoxilate, EO-Grad: 3 bis 20) der BASF AG.

25 Übliche anionische Emulgatoren sind z.B. Alkalimetall- und Ammoniumsalze von Alkylsulfaten (Alkylrest: C₈ bis C₁₂), von Schwefelsäurehalbestern ethoxylierter Alkanole (EO-Grad: 4 bis 30, Alkylrest: C₁₂ bis C₁₈) und ethoxiliarter Alkylphenole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C₄ bis C₁₂), von Alkylsulfonsäuren (Alkylrest: C₁₂ bis C₁₈) und von Alkylarylsulfonsäuren (Alkylrest: C₉ bis C₁₈).

30 Als weitere anionische Emulgatoren haben sich ferner Verbindungen der allgemeinen Formel I

13



worin R^1 und R^2 H-Atome oder C_4 - bis C_{24} -Alkyl bedeuten und nicht gleichzeitig H-Atome sind, und A und B Alkalimetallionen und/oder Ammoniumionen sein können, 5 erwiesen. In der allgemeinen Formel I bedeuten R^1 und R^2 bevorzugt lineare oder verzweigte Alkylreste mit 6 bis 18 C-Atomen, insbesondere mit 6, 12 und 16 C-Atomen oder -H, wobei R^1 und R^2 nicht beide gleichzeitig H-Atome sind. A und B sind bevorzugt Natrium, Kalium oder Ammonium, wobei Natrium besonders bevorzugt ist. Besonders vorteilhaft sind Verbindungen I, in denen A und B Natrium, R^1 ein verzweigter 10 Alkylrest mit 12 C-Atomen und R^2 ein H-Atom oder R^1 ist. Häufig werden technische Gemische verwendet, die einen Anteil von 50 bis 90 Gew.-% des monoalkylierten Produktes aufweisen, wie beispielsweise Dowfax® 2A1 (Marke der Dow Chemical Company). Die Verbindungen I sind allgemein bekannt, z.B. aus US-A 4 269 749, und im Handel erhältlich.

15 Geeignete kationenaktive Emulgatoren sind in der Regel einen C_6 - bis C_{18} -Alkyl-, -Aralkyl- oder heterocyclischen Rest aufweisende primäre, sekundäre, tertiäre oder quartäre Ammoniumsalze, Alkanolammoniumsalze, Pyridiniumsalze, Imidazoliniumsalze, Oxazoliniumsalze, Morpholiniumsalze, Thiazoliniumsalze sowie Salze von Amin- 20 oxiden, Chinoliniumsalze, Isochinoliniumsalze, Tropyliumsalze, Sulfoniumsalze und Phosphoniumsalze. Beispielhaft genannt seien Dodecylammoniumacetat oder das entsprechende Hydrochlorid, die Chloride oder Acetate der verschiedenen 2-(N,N,N-Trimethylammonium)ethylparaffinsäureester, N-Cetylpyridiniumchlorid, N-Lauryl-pyridiniumsulfat sowie N-Cetyl-N,N,N-trimethylammoniumbromid, N-Dodecyl-N,N,N- 25 trimethylammoniumbromid, N-Octyl-N,N,N-trimethylammoniumbromid, N,N-Distearyl-N,N-dimethylammoniumchlorid sowie das Gemini-Tensid N,N'-(Lauryldimethyl)-ethylendiamindibromid. Zahlreiche weitere Beispiele finden sich in H. Stache, Tensid-Taschenbuch, Carl-Hanser-Verlag, München, Wien, 1981 und in McCutcheon's, Emulsifiers & Detergents, MC Publishing Company, Glen Rock, 1989.

30 Die gemäß den Verfahren 1 und 2 erfindungsgemäß einsetzbaren wässrigen Dispersi- onen enthalten in der Regel zwischen 0,1 bis 10 Gew.-%, oft 0,5 bis 7,0 Gew.-% und häufig 1,0 bis 5,0 Gew.-% an Dispergiermittel, jeweils bezogen auf die wässrige Dis- 35 persi- on. Bevorzugt werden Emulgatoren eingesetzt.

Für die Herstellung der erfindungsgemäß einsetzbaren Kompositpartikel (Verfahren 1) und das erfindungsgemäß eingesetzte Dispersionspolymerisat (Verfahren 2) kommen

als ein ethylenisch ungesättigte Monomere u.a. insbesondere in einfacher Weise radiikalisch polymerisierbare Monomere in Betracht, wie beispielsweise Ethylen, vinylaromatische Monomere, wie Styrol, α -Methylstyrol, o-Chlorstyrol oder Vinyltoluole, Ester aus Vinylalkohol und 1 bis 18 C-Atome aufweisenden Monocarbonsäuren, wie Vinyl-5 acetat, Vinylpropionat, Vinyl-n-butyryat, Vinyllaurat und Vinylstearat, Ester aus vorzugsweise 3 bis 6 C-Atome aufweisenden α, β -monoethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren, wie insbesondere Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure, mit im allgemeinen 1 bis 12, vorzugsweise 1 bis 8 und insbesondere 1 bis 4 C-Atome aufweisenden Alkanolen, wie besonders Acrylsäure- und 10 Methacrylsäuremethyl-, -ethyl-, -n-butyryl-, -iso-butyryl und -2-ethylhexylester, Maleinsäure-dimethylester oder Maleinsäure-di-n-butyrylester, Nitrile α, β -monoethylenisch ungesättigter Carbonsäuren, wie Acrylnitril sowie C₄₋₈-konjugierte Diene, wie 1,3-Butadien und Isopren. Die genannten Monomere bilden in der Regel die Hauptmonomeren, die, bezogen auf die Gesamtmenge der nach dem erfindungsgemäß Verfahren zu polymerisierenden Monomeren normalerweise einen Anteil von ≥ 50 Gew.-%, ≥ 80 Gew.-% 15 oder ≥ 90 Gew.-% auf sich vereinen. In aller Regel weisen diese Monomeren in Wasser bei Normalbedingungen [20 °C, 1 bar (absolut)] lediglich eine mäßige bis geringe Löslichkeit auf.

20 Monomere, die üblicherweise die innere Festigkeit der Verfilmungen der Polymermatrix erhöhen, weisen normalerweise wenigstens eine Epoxy-, Hydroxy-, N-Methyloxy- oder Carbonylgruppe, oder wenigstens zwei nicht konjugierte ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen auf. Beispiele hierfür sind zwei Vinylreste aufweisende Monomere, zwei Vinylidenreste aufweisende Monomere sowie zwei Alkenylreste aufweisende Monomere. Besonders vorteilhaft sind dabei die Di-Ester zweiwertiger Alkohole mit α, β -25 monoethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren unter denen die Acryl- und Methacrylsäure bevorzugt sind. Beispiele für derartige zwei nicht konjugierte ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen aufweisende Monomere sind Alkylenglykoldiacrylate und -dimethacrylate, wie Ethylenglykoldiacrylat, 1,2-Propylenglykoldiacrylat, 1,3-Propylen-glykoldiacrylat, 1,3-Butylenglykoldiacrylat, 1,4-Butylenglykoldiacrylate und Ethylenglykoldimethacrylat, 1,2-Propylenglykoldimethacrylat, 1,3-Propylenglykoldimethacrylat, 30 1,3-Butylenglykoldimethacrylat, 1,4-Butylenglykoldimethacrylat sowie Divinylbenzol, Vinylmethacrylat, Vinylacrylat, Allylmethacrylat, Allylacrylat, Diallylmaleat, Diallylfumarat, Methylenbisacrylamid, Cyclopentadienylacrylat, Triallylcyanurat oder Triallylisocyanat. In diesem Zusammenhang von besonderer Bedeutung sind auch die Methacrylsäure- und Acrylsäure-C₁-C₈-Hydroxyalkylester wie n-Hydroxyethyl-, n-Hydroxypropyl- oder n-Hydroxybutylacrylat und -methacrylat sowie Verbindungen, wie Diacetonacrylamid und Acetylacetoxymethylacrylat bzw. -methacrylat. Erfindungsgemäß werden die vorgenannten Monomeren, bezogen auf die Gesamtmenge der zu polymerisierenden 35 40 Monomeren, in Mengen von bis zu 5 Gew.-% einpolymerisiert.

Optional sind auch Siloxangruppen enthaltende Monomere, wie die Vinyltrialkoxysilane, beispielsweise Vinyltrimethoxysilan, Alkylvinylalkoxysilane, Acryloxyalkyltrialkoxysilane, oder Methacryloxyalkyltrialkoxysilane, wie beispielsweise Acryloxyethyltrimethoxysilan, Methacryloxyethyltrimethoxysilan, Acryloxypropyltrimethoxysilan oder Methacryloxypropyltrimethoxysilan einsetzbar. Diese Monomere werden in Mengen von bis zu 2 Gew.-%, häufig 0,01 bis 1 Gew.-% und oft von 0,05 bis 0,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmonomerenmenge, verwendet.

10 Daneben können als Monomere zusätzlich solche ethylenisch ungesättigten Monomere A, die entweder wenigstens eine Säuregruppe und/oder deren entsprechendes Anion oder solche ethylenisch ungesättigten Monomere B, die wenigstens eine Amino-, Amido-, Ureido- oder N-heterocyclische Gruppe und/oder deren am Stickstoff protonierten oder alkylierten Ammoniumderivate enthalten, eingesetzt werden. Bezogen auf 15 die Gesamtmonomerenmenge, beträgt die Menge an Monomeren A bzw. Monomeren B bis zu 10 Gew.-%, oft 0,1 bis 7 Gew.-% und häufig 0,2 bis 5 Gew.-%.

Als Monomere A werden ethylenisch ungesättigte Monomere mit wenigstens einer Säuregruppe eingesetzt. Dabei kann die Säuregruppe beispielsweise eine Carbonsäure-, Sulfonsäure-, Schwefelsäure-, Phosphorsäure- und/oder Phosphonsäuregruppe sein. Beispiele für Monomere A sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Crotonsäure, 4-Styrolsulfonsäure, 2-Methacryloxyethylsulfonsäure, Vinylsulfonsäure und Vinylphosphonsäure sowie Phosphorsäuremonoester von n-Hydroxyalkylacrylaten und n-Hydroxyalkylmethacrylaten, wie beispielsweise Phosphorsäuremonoester von Hydroxyethylacrylat, n-Hydroxypropylacrylat, n-Hydroxybutylacrylat und Hydroxyethylmethacrylat, n-Hydroxypropylmethacrylat oder n-Hydroxybutylmethacrylat. Erfindungsgemäß lassen sich aber auch die Ammonium- und Alkalimetallsalze der vorgenannten wenigstens eine Säuregruppe aufweisenden ethylenisch ungesättigten Monomeren einsetzen. Als Alkalimetall insbesondere bevorzugt 30 ist Natrium und Kalium. Beispiele hierfür sind die Ammonium-, Natrium- und Kaliumsalze der Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Crotonsäure, 4-Styrolsulfonsäure, 2-Methacryloxyethylsulfonsäure, Vinylsulfonsäure und Vinylphosphonsäure sowie die Mono- und Di-Ammonium-, -Natrium- und -Kaliumsalze 35 der Phosphorsäuremonoester von Hydroxyethylacrylat, n-Hydroxypropylacrylat, n-Hydroxybutylacrylat und Hydroxyethylmethacrylat, n-Hydroxypropylmethacrylat oder n-Hydroxybutylmethacrylat.

Bevorzugt werden Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Crotonsäure, 4-Styrolsulfonsäure, 2-Methacryloxyethylsulfonsäure, Vinylsulfonsäure 40 und Vinylphosphonsäure eingesetzt.

Als Monomere B werden ethylenisch ungesättigte Monomere verwendet, die wenigstens eine Amino-, Amido-, Ureido- oder N-heterocyclische Gruppe und/oder deren am Stickstoff protonierten oder alkylierten Ammoniumderivate enthalten.

5 Beispiele für Monomere B, die wenigstens eine Aminogruppe enthalten sind 2-Aminoethylacrylat, 2-Aminoethylmethacrylat, 3-Aminopropylacrylat, 3-Aminopropylmethacrylat, 4-Amino-n-butylacrylat, 4-Amino-n-butylmethacrylat, 2-(N-Methylamino)ethylacrylat, 2-(N-Methylamino)ethylmethacrylat, 2-(N-Ethylamino)ethylacrylat, 2-(N-Ethylamino)ethylmethacrylat, 2-(N-n-Propylamino)ethylacrylat, 2-(N-n-Propylamino)ethylmethacrylat, 2-(N-iso-Propylamino)ethylacrylat, 2-(N-iso-Propylamino)ethylmethacrylat, 2-(N-tert.-Butylamino)ethylacrylat, 2-(N-tert.-Butylamino)ethylmethacrylat (beispielsweise kommerziell verfügbar als Norsocryl® TBAEMA der Fa. Elf Atochem), 2-(N,N-Dimethylamino)ethylacrylat (beispielsweise kommerziell verfügbar als Norsocryl® A-DAME der Fa. Elf Atochem), 2-(N,N-Dimethylamino)ethylmethacrylat (beispielsweise kommerziell verfügbar als Norsocryl® MADAME der Fa. Elf Atochem), 2-(N,N-Diethylamino)ethylacrylat, 2-(N,N-Diethylamino)ethylmethacrylat, 2-(N,N-Di-n-propylamino)ethylacrylat, 2-(N,N-Di-n-propylamino)ethylmethacrylat, 2-(N,N-Di-iso-propylamino)ethylacrylat, 2-(N,N-Di-iso-propylamino)ethylmethacrylat, 3-(N-Methylamino)propylacrylat, 3-(N-Methylamino)propylmethacrylat, 3-(N-Ethylamino)propylacrylat, 3-(N-Ethylamino)propylmethacrylat, 3-(N-n-Propylamino)propylacrylat, 3-(N-n-Propylamino)propylmethacrylat, 3-(N-iso-Propylamino)propylacrylat, 3-(N-iso-Propylamino)propylmethacrylat, 3-(N-tert.-Butylamino)propylacrylat, 3-(N-tert.-Butylamino)propylmethacrylat, 3-(N,N-Dimethylamino)propylacrylat, 3-(N,N-Dimethylamino)propylmethacrylat, 3-(N,N-Diethylamino)propylacrylat, 3-(N,N-Diethylamino)propylmethacrylat, 3-(N,N-Di-n-propylamino)propylacrylat, 3-(N,N-Di-n-propylamino)propylmethacrylat, 3-(N,N-Di-iso-propylamino)propylacrylat und 3-(N,N-Di-iso-propylamino)propylmethacrylat.

30 Beispiele für Monomere B, die wenigstens eine Amidogruppe enthalten sind Acrylamid, Methacrylamid, N-Methylacrylamid, N-Methylmethacrylamid, N-Ethylacrylamid, N-Ethylmethacrylamid, N-n-Propylacrylamid, N-n-Propylmethacrylamid, N-iso-Propylacrylamid, N-iso-Propylmethacrylamid, N-tert.-Butylacrylamid, N-tert.-Butylmethacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N,N-Dimethylmethacrylamid, N,N-Diethylacrylamid, N,N-Diethylmethacrylamid, N,N-Di-n-propylacrylamid, N,N-Di-n-propylmethacrylamid, N,N-Di-iso-propylacrylamid, N,N-Di-iso-propylmethacrylamid, N,N-Di-n-butylacrylamid, N,N-Di-n-butylmethacrylamid, N-(3-N',N'-Dimethylaminopropyl)methacrylamid, Diacetonacrylamid, N,N'-Methylenbisacrylamid,

35

N-(Diphenylmethyl)acrylamid, N-Cyclohexylacrylamid, aber auch N-Vinylpyrrolidon und N-Vinylcaprolactam.

Beispiele für Monomere B, die wenigstens eine Ureidogruppe enthalten sind N,N'-

5 Divinylethylenharnstoff und 2-(1-Imidazolin-2-onyl)ethylmethacrylat (beispielsweise kommerziell verfügbar als Norsocryl® 100 der Fa. Elf Atochem).

Beispiele für Monomere B, die wenigstens eine N-heterocyclische Gruppe enthalten sind 2-Vinylpyridin, 4-Vinylpyridin, 1-Vinylimidazol, 2-Vinylimidazol und N-

10 Vinylcarbazol.

Bevorzugt werden folgende Verbindungen eingesetzt: 2-Vinylpyridin, 4-Vinylpyridin, 2-Vinylimidazol, 2-(N,N-Dimethylamino)ethylacrylat, 2-(N,N-

Dimethylamino)ethylmethacrylat, 2-(N,N-Diethylamino)ethylacrylat, 2-(N,N-

15 Diethylamino)ethylmethacrylat, 2-(N-tert.-Butylamino)ethylmethacrylat, N-(3-N',N'-Dimethylaminopropyl)methacrylamid und 2-(1-Imidazolin-2-onyl)ethylmethacrylat.

Abhängig vom pH-Wert des wässrigen Reaktionsmediums kann ein Teil oder die Ge- samtmenge der vorgenannten stickstoffhaltigen Monomere B in der am Stickstoff pro-

20 tonierten quartären Ammoniumform vorliegen.

Als Monomere B, welche am Stickstoff eine quartäre Alkylammoniumstruktur aufwei- sen, seien beispielhaft genannt 2-(N,N,N-Trimethylammonium)ethylacrylatchlorid (bei- spielsweise kommerziell verfügbar als Norsocryl® ADAMQUAT MC 80 der Fa. Elf Ato-

25 chem), 2-(N,N,N-Trimethylammonium)ethylmethacrylatchlorid (beispielsweise kom- merziell verfügbar als Norsocryl® MADQUAT MC 75 der Fa. Elf Atochem), 2-(N-Methyl- N,N-diethylammonium)ethylacrylatchlorid, 2-(N-Methyl-N,N-diethylammonium)ethylmethacrylatchlorid, 2-(N-Methyl-N,N-dipropylammonium)ethylacrylatchlorid, 2-(N-Methyl-N,N-

30 dipropylammonium)ethylmethacrylat, 2-(N-Benzyl-N,N-dimethylammonium)ethylacrylatchlorid (beispielsweise kommerziell verfügbar als Nor- socryl® ADAMQUAT BZ 80 der Fa. Elf Atochem), 2-(N-Benzyl-N,N-

dimethylammonium)ethylmethacrylatchlorid (beispielsweise kommerziell verfügbar als Norsocryl® MADQUAT BZ 75 der Fa. Elf Atochem), 2-(N-Benzyl-N,N-

35 diethylammonium)ethylacrylatchlorid, 2-(N-Benzyl-N,N-diethylammonium)ethylmethacrylatchlorid, 2-(N-Benzyl-N,N-dipropylammonium)ethylacrylatchlorid, 2-(N-Benzyl-N,N-dipropylammonium)ethylmethacrylatchlorid, 3-(N,N,N-

Trimethylammonium)propylacrylatchlorid, 3-(N,N,N-

40 Trimethylammonium)propylmethacrylatchlorid, 3-(N-Methyl-N,N-

diethylammonium)propylacrylatchlorid, 3-(N-Methyl-N,N-diethylammonium)propylmethacrylatchlorid, 3-(N-Methyl-N,N-dipropylammonium)propylacrylatchlorid, 3-(N-Methyl-N,N-dipropylammonium)propylmethacrylatchlorid, 3-(N-Benzyl-N,N-

5 dimethylammonium)propylacrylatchlorid, 3-(N-Benzyl-N,N-dimethylammonium)propylmethacrylatchlorid, 3-(N-Benzyl-N,N-diethylammonium)propylacrylatchlorid, 3-(N-Benzyl-N,N-dipropylammonium)propylacrylatchlorid und 3-(N-Benzyl-N,N-

10 dipropylammonium)propylmethacrylatchlorid. Selbstverständlich können an Stelle der genannten Chloride auch die entsprechenden Bromide und Sulfate eingesetzt werden.

Bevorzugt werden 2-(N,N,N-Trimethylammonium)ethylacrylatchlorid, 2-(N,N,N-

Trimethylammonium)ethylmethacrylatchlorid, 2-(N-Benzyl-N,N-

15 dimethylammonium)ethylacrylatchlorid und 2-(N-Benzyl-N,N-dimethylammonium)ethylmethacrylatchlorid verwendet.

Selbstverständlich können auch Gemische der vorgenannten ethylenisch ungesättigten Monomere eingesetzt werden.

20 Zur Herstellung der wässrigen Kompositpartikeldispersion und der wässrigen Polymeratdispersion durch radikalische Polymerisation kommen alle diejenigen radikalischen Polymerisationsinitiatoren in Betracht, die in der Lage sind, eine radikalische wässrige Emulsionspolymerisation auszulösen. Es kann sich dabei prinzipiell sowohl um Peroxide als auch um Azoverbindungen handeln. Selbstverständlich kommen auch Redoxinitiatorsysteme in Betracht. Als Peroxide können prinzipiell anorganische Peroxide, wie Wasserstoffperoxid oder Peroxodisulfate, wie die Mono- oder Di-Alkalimetall- oder Ammoniumsalze der Peroxodischwefelsäure, wie beispielsweise deren Mono- und Di-Natrium-, -Kalium- oder Ammoniumsalze oder organische Peroxide, wie Alkylhydroperoxide, beispielsweise tert.-Butyl-, p-Mentyl- oder Cumylhydroperoxid, sowie Dialkyl- oder Diarylperoxide, wie Di-tert.-Butyl- oder Di-Cumylperoxid eingesetzt werden. Als Azoverbindung finden im wesentlichen 2,2'-Azobis(isobutyronitril), 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril) und 2,2'-Azobis(amidinopropyl)dihydrochlorid (AIBA, entspricht V-50 von Wako Chemicals) Verwendung. Als Oxidationsmittel für Redoxinitiatorsysteme kommen im wesentlichen die oben genannten Peroxide in Betracht. Als entsprechende Reduktionsmittel können Schwefelverbindungen mit niedriger Oxidationsstufe, wie Alkalisulfite, beispielsweise Kalium- und/oder Natriumsulfit, Alkalihydrogensulfite, beispielsweise Kalium- und/oder Natriumhydrogensulfit, Alkalimetabisulfite, beispielsweise Kalium- und/oder Natriummetabisulfit, Formaldehydsulfoxylate, beispielsweise

25 30 35 40 Kalium- und/oder Natriumformaldehydsulfoxylat, Alkalisalze, speziell Kalium- und/oder

Natriumsalze aliphatische Sulfinsäuren und Alkalimetallhydrogensulfide, wie beispielsweise Kalium- und/oder Natriumhydrogensulfid, Salze mehrwertiger Metalle, wie Eisen-(II)-sulfat, Eisen-(II)-Ammoniumsulfat, Eisen-(II)-phosphat, Endiole, wie Dihydroxymaleinsäure, Benzoin und/oder Ascorbinsäure sowie reduzierende Saccharide, wie Sorbose, Glucose, Fructose und/oder Dihydroxyaceton eingesetzt werden. In der Regel

5 beträgt die Menge des eingesetzten radikalischen Polymerisationsinitiators, bezogen auf die Gesamtmenge des Monomerengemisches, 0,1 bis 5 Gew.-%.

Als Reaktionstemperatur für die radikalische wässrige Polymerisationsreaktion in An-

10 wesenheit oder Abwesenheit des feinteiligen anorganischen Feststoffes kommt der gesamte Bereich von 0 bis 170 °C in Betracht. Dabei werden in der Regel Temperaturen von 50 bis 120 °C, häufig 60 bis 110 °C und oft ≥ 70 bis 100 °C angewendet. Die radikalische wässrige Emulsionspolymerisation kann bei einem Druck kleiner, gleich

oder größer 1 bar (absolut) durchgeführt werden, wobei die Polymerisationstemperatur 15 100 °C übersteigen und bis zu 170 °C betragen kann. Vorzugsweise werden leicht-flüchtige Monomere wie Ethylen, Butadien oder Vinylchlorid unter erhöhtem Druck polymerisiert. Dabei kann der Druck 1,2, 1,5, 2, 5, 10, 15 bar oder noch höhere Werte

20 einnehmen. Werden Emulsionspolymerisationen im Unterdruck durchgeführt, werden Drücke von 950 mbar, häufig von 900 mbar und oft 850 mbar (absolut) eingestellt. Vor- teilhaft wird die radikalische wässrige Emulsionspolymerisation bei 1 bar (absolut) unter Inertgasatmosphäre, wie beispielsweise unter Stickstoff oder Argon durchgeführt.

Das wässrige Reaktionsmedium kann prinzipiell auch wasserlösliche organische Lö-
sungsmittel, wie beispielsweise Methanol, Ethanol, Isopropanol, Butanole, Pentanole,

25 aber auch Aceton etc. umfassen. Bevorzugt erfolgt die Polymerisationsreaktion jedoch in Abwesenheit solcher Lösungsmittel.

Neben den vorgenannten Komponenten können in den Verfahren zur Herstellung der wässrigen Kompositpartikeldispersion bzw. der wässrigen Polymerisationsdispersion option-

30 al auch radikalkettenübertragende Verbindungen eingesetzt werden, um das Molekulargewicht der durch die Polymerisation zugänglichen Polymerivate zu reduzieren bzw. zu kontrollieren. Dabei kommen im wesentlichen aliphatische und/oder araliphatische Halogenverbindungen, wie beispielsweise n-Butylchlorid, n-Butylbromid, n-Butyljodid, Methylchlorid, Ethylendichlorid, Chloroform, Bromoform, Bromtrichlormethan,

35 Dibromdichlormethan, Tetrachlorkohlenstoff, Tetrabromkohlenstoff, Benzylchlorid, Benzylbromid, organische Thioverbindungen, wie primäre, sekundäre oder tertiäre aliphatische Thiole, wie beispielsweise Ethanthiol, n-Propanthiol, 2-Propanthiol, n-Butanthiol, 2-Butanthiol, 2-Methyl-2-propanthiol, n-Pantanthiol, 2-Pantanthiol, 3-Pantanthiol, 2-Methyl-2-butanthiol, 3-Methyl-2-butanthiol, n-Hexanthiol, 2-Hexanthiol, 40 3-Hexanthiol, 2-Methyl-2-pantanthiol, 3-Methyl-2-pantanthiol, 4-Methyl-2-pantanthiol,

2-Methyl-3-pentanethiol, 3-Methyl-3-pentanethiol, 2-Ethylbutanethiol, 2-Ethyl-2-butanethiol, n-Heptanethiol und seine isomeren Verbindungen, n-Octanethiol und seine isomeren Verbindungen, n-Nonanethiol und seine isomeren Verbindungen, n-Decanethiol und seine isomeren Verbindungen, n-Undecanethiol und seine isomeren Verbindungen,

5 n-Dodecanethiol und seine isomeren Verbindungen, n-Tridecanethiol und seine isomeren Verbindungen, substituierte Thiole, wie beispielsweise 2-Hydroxyethanethiol, aromatische Thiole, wie Benzolthiol, ortho-, meta-, oder para-Methylbenzolthiol, sowie alle weiteren im Polymerhandbook 3rd edition, 1989, J. Brandrup und E.H. Immergut, John Weley & Sons, Abschnitt II, Seiten 133 bis 141, beschriebenen Schwefelverbindungen,

10 aber auch aliphatische und/oder aromatische Aldehyde, wie Acetaldehyd, Propionaldehyd und/oder Benzaldehyd, ungesättigte Fettsäuren, wie Ölsäure, Diene mit nicht konjugierten Doppelbindungen, wie Divinylmethan oder Vinylcyclohexan oder Kohlenwasserstoffe mit leicht abstrahierbaren Wasserstoffatomen, wie beispielsweise Toluol, zum Einsatz. Es ist aber auch möglich, Gemische sich nicht störender vorgenannter

15 radikalkettenübertragender Verbindungen einzusetzen. Die optional eingesetzte Gesamtmenge der radikalkettenübertragenden Verbindungen, bezogen auf die Gesamtmenge der zu polymerisierenden Monomeren, ist in der Regel \leq 5 Gew.-%, oft \leq 3 Gew.-% und häufig \leq 1 Gew.-%.

20 Die erfindungsgemäß eingesetzten wässrigen Kompositpartikeldispersionen und die wässrigen Dispersionen aus wässriger Polymerisatdispersion und feinteiligem anorganischem Feststoff weisen üblicherweise einen Gesamtfeststoffgehalt von 1 bis 70 Gew.-%, häufig von 5 bis 65 Gew.-% und oft von 10 bis 60 Gew.-% auf.

25 Die erfindungsgemäß eingesetzten Kompositpartikel oder Dispersionspolymerivate besitzen in der Regel Teilchendurchmesser von > 0 und ≤ 1000 nm, häufig ≤ 500 nm sowie oft ≤ 250 nm. Auch die Bestimmung dieser Teilchendurchmesser erfolgt durch die Methode der Analytischen Ultrazentrifuge. Die angegebenen Werte entsprechen den sogenannten d_{50} -Werten.

30 Die erfindungsgemäß einsetzbaren Kompositpartikel können unterschiedliche Strukturen aufweisen. Dabei können die Kompositpartikel ein oder mehrere der feinteiligen Feststoffteilchen enthalten. Die feinteiligen Feststoffteilchen können vollständig von der Polymermatrix umhüllt sein. Es ist aber auch möglich, dass ein Teil der feinteiligen

35 Feststoffteilchen von der Polymermatrix umhüllt ist, während ein anderer Teil auf der Oberfläche der Polymermatrix angeordnet ist. Selbstverständlich ist es auch möglich, dass ein Großteil der feinteiligen Feststoffpartikel auf der Oberfläche der Polymermatrix gebunden ist.

Auch sei festgehalten, dass die wässrigen Kompositpartikeldispersionen von in einfacher Weise zu redispersierbaren Kompositpartikelpulvern trockenbar sind (z.B. Gefrier-trocknung oder Sprühtrocknung). Dies gilt insbesondere dann, wenn die Glasüber-

5 temperatur der Polymermatrix der erfindungsgemäß zugänglichen Kompositpar-tikel ≥ 50 °C, vorzugsweise ≥ 60 °C, besonders bevorzugt ≥ 70 °C, ganz besonders bevorzugt ≥ 80 °C und insbesondere bevorzugt ≥ 90 °C bzw. ≥ 100 °C beträgt. Die Kompositpartikelpulver eignen ebenfalls zur erfindungsgemäßen Behandlung von Pa-

pieroberflächen.

10 Die Gemische aus wässriger Polymerisatdispersion und feinteiligem anorganischem Feststoff erhält man beispielsweise dergestalt, dass man zu einer bei 20 bis 25 °C (Raumtemperatur) gerührten wässrigen Polymerisatdispersion die entsprechende Menge des feinteiligen anorganischen Feststoffs, entweder in Form von Pulver oder ebenfalls in Form einer wässrigen Feststoffdispersion einröhrt und homogen vermischt.

15 Bei der erfindungsgemäßen Behandlung der Papieroberfläche werden die Komposit-partikel oder das Gemisch aus Dispersionspolymerisat und feinteiligem anorganischem Feststoff in einer Menge von 0,1 bis 100 g/m², oft 0,2 bis 20 g/m² und häufig 0,5 bis 10 g/m² Papier auf die Papieroberfläche aufgebracht. Auch größere Mengen sind denk-20 bar, in der Regel aber wirtschaftlich nicht sinnvoll. Werden die Kompositpartikel oder das Gemisch aus Dispersionspolymerisat und feinteiligem anorganischem Feststoff in Form von wässrigen Polymerisatdispersionen auf die Papieroberfläche aufgebracht, so sind die vorgenannten Mengen auf die in den wässrigen Dispersionen enthaltenen Mengen an Kompositpartikel bzw. an Gemisch aus Dispersionspolymerisat und feintei-25 ligem anorganischem Feststoff bezogen. Im Anschluss an das Aufbringen der wässri-gen Dispersionen erfolgt in der Regel ein dem Fachmann geläufiger Trocknungsschritt.

30 Für das erfindungsgemäße Verfahren werden insbesondere solche Kompositpartikel oder Dispersionspolymerisate eingesetzt, deren Polymerisate verfilmbar sind und de-
ren Mindestfilmbildetemperatur ≤ 150 °C bevorzugt ≤ 100 °C und besonders bevorzugt ≤ 50 °C ist. Da die Mindestfilmbildetemperatur unterhalb 0 °C nicht mehr messbar ist, kann die untere Grenze der Mindestfilmbildetemperatur nur durch die Glasübergangs-35 temperatur angegeben werden. Die Glasübergangstemperaturen sollten dabei -60 °C, vorzugsweise -30 °C, nicht unterschreiten. Die Bestimmung der Mindestfilmbildetem-
peratur erfolgt nach DIN 53 787 bzw. ISO 2115 und die Bestimmung der Glasüber-
gangstemperatur nach DIN 53 765 (Differential Scanning Calorimetry, 20 K/min, mid-point-Meßung).

40 Von Vorteil kann es sein, wenn das mit Kompositpartikeln beschichtete Papier, insbe-sondere wenn die Beschichtung in Form derer wässriger Dispersionen erfolgt nach

dem Beschichtungsvorgang, solchen Drücken und/oder Temperaturen ausgesetzt wird, dass das in den Kompositpartikeln enthaltene Polymerisat (Verfahren 1) verfilmt. Entsprechendes gilt auch, wenn die Papieroberflächen gemäß Verfahren 2 mit einer wässrigen Dispersion, eines Gemisches aus Polymerstat und feinteiligem anorganischem 5 Feststoff, beschichtet werden. Dabei ist es unerheblich, ob, beispielsweise bei Verwendung von wässrigen Dispersionen, die Trocknungsbedingungen (Temperatur/Druck) so gewählt werden, dass das Polymerisat verfilmt, oder ob die Verfilmung in einem nachgeschalteten separaten Schritt erfolgt. Bei Verwendung der entsprechenden wässrigen Dispersionen erfolgt der Verfilmungsschritt häufig während der Trock- 10 nung.

Die durch die erfindungsgemäßen Verfahren zugänglichen beschichteten Papiere sind 15 vielfältig einsetzbar, beispielsweise als Schreibpapier, Zeitungspapier, Papier für Journa-
le, Kataloge, Bücher, als Banknotenpapier, Dünndruckpapier, Kraftpapier, Kondensatorpapier oder Photopapier.

Vorteilhaft lassen sich die erfindungsgemäßen Papiere beschriften sowie beispielsweise mittels Offset-, Flexo- und Tief-Druckverfahren bedrucken. Insbesondere die nach 20 dem Offset-Druckverfahren zugänglichen bedruckten erfindungsgemäßen Papiere wei-
sen hinsichtlich ihrer Trocken-, Nassrumpf- und Wegschlagfestigkeit sowie ihrer guten
"Mottle"-Eigenschaften Vorteile auf.

Beispiele

25 I. Herstellung einer wässrigen Kompositpartikeldispersion

In einem 2l-Vierhalskolben, ausgerüstet mit einem Rückflußkühler, einem Thermometer, einem mechanischen Rührer sowie einer Dosiervorrichtung, wurden bei 20 bis 25 °C (Raumtemperatur) und 1 bar (absolut) unter Stickstoffatmosphäre und Rühren 30 (200 Umdrehungen pro Minute) 416,6 g Nyacol® 2040 und daran anschließend ein Gemisch aus 2,5 g Methacrylsäure und 12 g einer 10 gew.-%igen wässrigen Lösung von Natriumhydroxid innerhalb von 5 Minuten zugegeben. Danach fügte man der ge- rührten Reaktionsmischung während 15 Minuten ein Gemisch aus 10,4 g einer 20 gew.-%igen wässrigen Lösung des nichtionischen Tensids Lutensol® AT 18 (Marke der 35 BASF AG, C₁₆C₁₈-Fettalkoholethoxilat mit durchschnittlich 18 Ethylenoxid-Einheiten) und 61,4 g entionisiertem Wasser zu. Daran anschließend wurde dem Reaktions-
gemisch während 60 Minuten 0,83 g N-Cetyl-N,N,N,N-trimethylammoniumbromid (CTAB), gelöst in 200 g entionisiertem Wasser, zudosiert. Danach heizte man das Reaktions-
gemisch auf eine Reaktionstemperatur von 80 °C auf.

Parallel stellte man als Zulauf 1 eine Monomerenmischung, bestehend aus 117,5 g Methylmethacrylat, 130 g n-Butylacrylat und 0,5 g Methacryloxypropyltrimethoxysilan sowie als Zulauf 2 eine Initiatorlösung, bestehend aus 2,5 g Natriumperoxodisulfat, 11,5 g einer 10 gew.-%igen Lösung von Natriumhydroxid und 100 g entionisiertem

5 Wasser, her.

Anschließend wurden bei der Reaktionstemperatur gerührten Reaktionsmischung während 5 Minuten über zwei separate Zulaufleitungen 21,1 g von Zulauf 1 und 57,1 g von Zulauf 2 zugegeben. Danach rührte man die Reaktionsmischung eine Stunde bei Reaktionstemperatur. Anschließend fügte man dem Reaktionsgemisch 0,92 g einer 45 gew.-%igen wässrigen Lösung von Dowfax® 2A1 zu. Innerhalb von 2 Stunden wurden nun zeitgleich beginnend die Reste von Zulauf 1 und Zulauf 2 dem Reaktionsgemisch kontinuierlich zudosiert. Danach rührte man die Reaktionsmischung eine weitere Stunde bei Reaktionstemperatur und kühlte sie anschließend auf Raumtemperatur ab.

15

Die so erhaltene wässrige Kompositpartikeldispersion wies einen Feststoffgehalt von 40,1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der wässrigen Kompositpartikeldispersion, auf.

20

Durch Verdünnen mit entionisiertem Wasser wurde bei Raumtemperatur unter Rühren der Feststoffgehalt der wässrigen Kompositpartikeldispersion auf 10 Gew.-% eingestellt.

II. Anwendungstechnische Prüfung

25

Für die Untersuchung wurde holzfreies Rohpapier (Flächengewicht 70 g/m²) der Fa. Scheufelen, Deutschland, mit 10 g/m² einer Streichfarbe (als Feststoff gerechnet), bestehend aus

30	70 Gew.-Teilen	Hydrocarb® 90 (Calciumcarbonat der Fa. Omya AG, Schweiz),
	30 Gew.-Teilen	Amazon Plus® (Kaolin der Fa. CADAM S.A, Brasilien),
	0,15 Gew.-Teilen	Polysalz® S (45 gew.-%ige wässrige Lösung eines Polyacrylsäure-Natriumsalzes der Fa. BASF AG, Deutschland),
	10 Gew.-Teilen	Styronal® PR 8736 (50 gew.-%ige wässrige Styrol/Butadien-Dispersion der Fa. BASF AG, Deutschland),
35	0,3 Gew.-Teilen	Sterocoll® FD (25 gew.-%ige wässrige Ethylacrylat/Acrylsäure/Methacrylsäure-Dispersion der Fa. BASF AG, Deutschland) und
	34 Gew.-Teilen	entionisiertem Wasser,

40

mittels eines DT Laboratory Coaters der Fa. DT Paper Science Oy Ab, Finnland) bei 30 °C und Atmosphärendruck beschichtet (Stiffblade, mit einer Dicke von 0,3 mm). Die Papierbahn wurde mittels einer IR-Trockeneinheit und Lufttrocknung getrocknet (8 IR-Strahler mit je 650 Watt, Durchlaufgeschwindigkeit 30 m/min).

5

Aus den Papierbahnen wurden 35 cm x 20 cm große Teststreifen geschnitten und diese mit der verdünnten wässrigen Kompositpartikeldispersion gleichmäßig beschichtet. Dabei wurde die Menge der verdünnten wässrigen Kompositpartikeldispersion so bemessen, dass die Menge an Kompositpartikeln 1,0 g/m² Papieroberfläche betrug. An-

10 schließend lagerte man die Teststreifen 15 Stunden bei 23 °C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 50 % (DIN 50014-23/50-2). Daran anschließend wurden die Teststreifen mittels des Tisch-Laborkalanders K8/2, der Fa. Kleinewefers Anlagen GmbH, Deutschland, bei Raumtemperatur kalandiert. Dabei betrug der Liniendruck zwischen den Walzen 200 kN/cm Papierbreite und die Geschwindigkeit 10 m/min. Der Vorgang

15 wurde insgesamt viermal durchgeführt.

Vergleichsbeispiel

Das Vergleichsbeispiel erfolgte gemäß vorgenanntem Beispiel, mit der Ausnahme, 20 dass die Oberfläche nicht mit der wässrigen Kompositpartikeldispersion veredelt wurde.

Bestimmung der Trockenrupffestigkeit mit dem IGT-Probedruckgerät (IGT trocken)

25 Die Teststreifen wurden mit zunehmender Geschwindigkeit in einem Druckwerk (IGT Bedruckbarkeitsprüfer AC2/AIC2) mit einer Standardfarbe (Druckfarbe 3808 der Fa. Lorilleux-Lefranc) bedruckt. Die maximale Druckgeschwindigkeit betrug 200 cm/s. Der Farbauftrag erfolgte bei einem Liniendruck von 350 N/cm.

30 Als Maß für die Trockenrupffestigkeit wird die Geschwindigkeit in cm/sec angegeben, bei der nach Druckbeginn 10 Ausrisse aus der Papierstreichmasse (Rupfpunkte) erfolgt sind. Dabei wird das Ergebnis umso besser gewertet, je höher diese Druckgeschwindigkeit am zehnten Rupfpunkt ist.

35 Nassrupffestigkeit

Die Prüfstreifen wurden wie bei der Prüfung der Trockenrupffestigkeit beschrieben hergestellt und vorbereitet.

25

Das Druckwerk (IGT Bedruckbarkeitsprüfer AC2/AIC2) wurde so eingerichtet, dass die Prüfstreifen vor dem Druckvorgang mit Wasser befeuchtet werden.

Der Druck wurde mit einer konstanten Geschwindigkeit von 0,6 cm/s durchgeführt.

5

Ausrisse aus dem Papier sind als unbedruckte Stellen sichtbar. Zur Bestimmung der Nassrupffestigkeit wird daher mit einem Farbdensitometer die Farbdichte im Vergleich zum vollen Farbton in % bestimmt. Je höher die angegebene Farbdichte, desto besser die Nassrupffestigkeit.

10

Rupffestigkeit bei Mehrfachbedruckung (Offsettest)

Das Bedrucken der Teststreifen [siehe Prüfung der Trockenrupffestigkeit] wurde mit einer konstanten Geschwindigkeit von 1 m/s durchgeführt und erfolgte bei einem Druckdruck von 200 N/cm.

15

Der Druckvorgang wurde nach 30 Sekunden wiederholt. Als Rupffestigkeit wird die Anzahl von Durchgängen angegeben, bis Rupfen auftritt. Dabei wird das Ergebnis umso besser gewertet, je höher die Anzahl von Druckvorgängen bis zum erstem Rupfen ist.

Tabelle 1: Zusammenstellung der Ergebnisse

	Trockenrupffestigkeit in cm/s	Nassrupffestigkeit %	Offsettest Anzahl
Beispiel	71	57	6
Vergleichsbeispiel	63	51	4

Patentansprüche

1. Verfahren zur Behandlung von Papieroberflächen, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche des Papiers mit Partikeln (Kompositpartikel) beschichtet wird, welche aus Polymerisat und feinteiligem anorganischem Feststoff aufgebaut sind, wobei die gewichtsmittlere Teilchengröße des feinteiligen anorganischen Feststoffs ≤ 100 nm beträgt.
5
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Kompositpartikel in Form einer wässrigen Kompositpartikeldispersion auf das Papier aufgebracht werden.
10
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Kompositpartikeldispersion nach einem Verfahren hergestellt wurde, bei dem wenigstens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer in wässrigem Medium dispers verteilt und mittels wenigstens eines radikalischen Polymerisationsinitiators im Beisein wenigstens eines dispers verteilten, feinteiligen anorganischen Feststoffs und wenigstens eines Dispergiermittels nach der Methode der radikalisch wässrigen Emulsionspolymerisation polymerisiert wird, wobei
15
- a) eine stabile wässrige Dispersion des wenigstens einen anorganischen Feststoffs eingesetzt wird, welche dadurch charakterisiert ist, dass sie bei einer Anfangsfeststoffkonzentration von ≥ 1 Gew.-%, bezogen auf die wässrige Dispersion des wenigstens einen anorganischen Feststoffs, noch eine Stunde nach ihrer Herstellung mehr als 90 Gew.-% des ursprünglich dispergierten Feststoffes in dispergierter Form enthält und deren dispergierte Feststoffteilchen einen gewichtsmittleren Durchmesser ≤ 100 nm aufweisen,
20
- b) die dispergierten Feststoffteilchen des wenigstens einen anorganischen Feststoffs in einer wässrigen Standardkaliumchlorid-Lösung bei einem pH-Wert, der dem pH-Wert des wässrigen Dispergiermediums vor Beginn der Zugabe der Dispergiermittel entspricht, eine von Null verschiedene elektrophoretische Mobilität zeigen,
25
- c) die wässrige Feststoffteilchendispersion vor Beginn der Zugabe des wenigstens einen ethylenisch ungesättigten Monomeren mit wenigstens einem anionischen, kationischen und nichtionischen Dispergiermittel versetzt wird,
30

d) danach von der Gesamtmenge des wenigstens einen Monomeren 0,01 bis 30 Gew.-% der wässrigen Feststoffteilchendispersion zugesetzt und bis zu einem Umsatz von wenigstens 90 % polymerisiert werden

5 und

e) daran anschließend die Restmenge des wenigstens einen Monomeren unter Polymerisationsbedingungen nach Maßgabe des Verbrauchs kontinuierlich zugegeben wird.

10 4. Verfahren zur Behandlung von Papieroberflächen, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche des Papiers mit einer wässrigen Dispersion, welche durch Abmischen einer wässrigen Polymerisatdispersion mit wenigstens einem dispers verteilten, feinteiligen anorganischen Feststoff, welcher einen gewichtsmittleren Teilchendurchmesser ≤ 100 nm aufweist, erhältlich ist, behandelt wird.

15 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge an Kompositpartikeln bzw. des Gemisches aus Dispersionspolymerisat und feinteiligem anorganischem Feststoff 0,1 bis 100 g/m² Papier beträgt.

20 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymerisat verfilmbar ist.

25 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Papier ein Rohpapier eingesetzt wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Papier ein gestrichenes oder geleimtes Papier eingesetzt wird.

30 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der feinteilige anorganische Feststoff ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Siliziumdioxid, Aluminiumoxid, Hydroxyaluminiumoxid, Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Calciummorthophosphat, Magnesiummorthophosphat, Eisen-(II)-oxid, Eisen-(III)-oxid, Eisen-(II/III)-oxid, Zinndioxid, Cerdioxid, Yttrium-(III)-oxid, Titan-35 dioxid, Hydroxylapatit, Zinkoxid und Zinksulfid.

40 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das behandelte Papier solchen Drücken und/oder Temperaturen ausgesetzt wird, dass das Polymerisat verfilmt.

11. Papier, erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10.
12. Verwendung von Papieren gemäß Anspruch 11 im Offset-, Flexo- und Tief-Druckverfahren.
- 5 13. Bedruckte Papiere, erhältlich durch Verwendung gemäß Anspruch 12.
- 10 14. Verwendung einer wässrigen Dispersion von Partikeln, welche aus Polymerisat und feinteiligem anorganischem Feststoff aufgebaut sind, wobei die gewichtsmittlere Teilchengröße des feinteiligen anorganischen Feststoffs ≤ 100 nm beträgt, zur Beschichtung von Papier.
- 15 15. Verwendung einer wässrigen Dispersion, welche durch Abmischen einer wässrigen Polymerisatdispersion mit wenigstens einem dispers verteilten, feinteiligen anorganischen Feststoff, welcher einen gewichtsmittleren Teilchendurchmesser ≤ 100 nm aufweist, erhältlich ist, zur Beschichtung von Papier.